

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10279648 A**

(43) Date of publication of application: **20 . 10 . 98**

(51) Int. Cl.

**C08G 18/32**  
**B32B 27/34**  
**C08J 5/18**  
**C23C 14/12**  
**H01L 21/312**  
**H01L 21/768**  
**H01L 23/29**  
**H01L 23/31**  
**// C08G 18/78**  
**C08G 85/00**

(21) Application number: **09101085**

(22) Date of filing: **03 . 04 . 97**

(71) Applicant: **ULVAC JAPAN LTD**

(72) Inventor:  
**IJIMA MASAYUKI**  
**SATO MASATOSHI**  
**UKISHIMA YOSHIYUKI**  
**TAKAHASHI YOSHIKAZU**

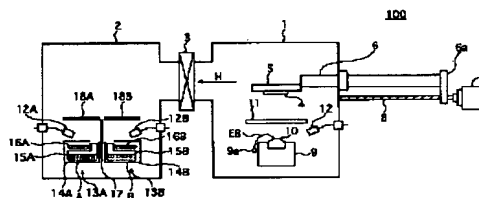
**(54) LOW-PERMITTIVITY POLYMER FILM, PROCESS FOR FORMING THE SAME, AND INTERLAYER INSULATION FILM**

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a low-permittivity polymer film which can be produced by a simple process, has stable characteristics, and can be used for an interlayer insulation film for a semiconductor device and provide a process for forming the same.

**SOLUTION:** This process comprises the first step of forming a polyurea film on a substrate by vapor deposition polymn., the second step of exposing the polyurea film to ultraviolet rays with wavelengths of 350 nm or lower at a dose of 10 mW/cm<sup>2</sup> or higher, the third step (A) of thermally treating the film at 350°C for 30 min, the third step (B) of increasing the heating temp. to 400°C at a temp. rise rate of 1°C/min to form a polycarbodiimide, and the fourth step of forming a polycarbodiimide film.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-279648

(43) 公開日 平成10年(1998)10月20日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 8 G 18/32

C 0 8 G 18/32

B

B 3 2 B 27/34

B 3 2 B 27/34

C 0 8 J 5/18

C F G

C 0 8 J 5/18

C F G

C 2 3 C 14/12

C 2 3 C 14/12

H 0 1 L 21/312

H 0 1 L 21/312

B

審査請求 未請求 請求項の数 8 F D (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-101085

(22) 出願日 平成9年(1997)4月3日

(71) 出願人 000231464

日本真空技術株式会社

神奈川県茅ヶ崎市萩園2500番地

(72) 発明者 飯島 正行

茨城県つくば市東光台5-9-7 日本真

空技術株式会社筑波超材料研究所内

(72) 発明者 佐藤 昌敏

茨城県つくば市東光台5-9-7 日本真

空技術株式会社筑波超材料研究所内

(72) 発明者 浮島 禎之

茨城県つくば市東光台5-9-7 日本真

空技術株式会社筑波超材料研究所内

(74) 代理人 弁理士 石島 茂男 (外1名)

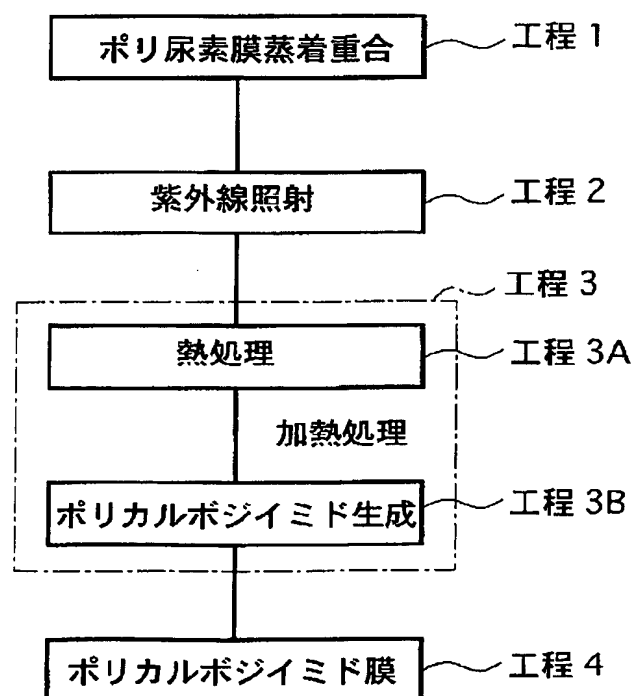
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低比誘電性高分子膜及びその形成方法並びに層間絶縁膜

(57) 【要約】

【課題】簡易な工程で安定した特性を有し、特に半導体装置の層間絶縁膜に適用しうる低比誘電性高分子膜及びその形成方法を提供する。

【解決手段】蒸着重合法によって基体上にポリ尿素膜を形成し(工程1)、このポリ尿素膜に350nm以下の波長の紫外線を10mW/cm<sup>2</sup>以上照射する(工程2)。次いで、350℃の温度で30分間前段の熱処理を行う(工程3A)。さらに、1℃/minの昇温速度で400℃まで加熱温度を上昇させてポリカルボジイミドを生成し(工程3B)、ポリカルボジイミド膜を形成する(工程4)。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】基体上に形成された膜中のジイソシアナート末端基同士を反応させることにより生成されるポリカルボジイミドを含有することを特徴とする低比誘電性高分子膜。

【請求項2】蒸着重合によって基体上に形成されたポリ尿素膜のジアミン成分の解離の際に生ずるジイソシアナート末端基同士を反応させることにより生成されるポリカルボジイミドを含有することを特徴とする低比誘電性高分子膜。

【請求項3】真空中で原料モノマーとしてジアミンモノマーとジイソシアナートモノマーを蒸発させ、これらを基体上で蒸着重合させてポリ尿素膜を形成するポリ尿素膜形成工程と、

該ポリ尿素膜をその解離温度以上の温度で加熱してジアミン成分のみを蒸発させ、該ジアミン成分の解離によって生じたジイソシアナート末端基同士を反応させてポリカルボジイミドを生成させる加熱処理工程とを有することを特徴とする低比誘電性高分子膜の形成方法。

【請求項4】ジアミンモノマーとして、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、2,2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフロロプロパン、2,2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル又は3,3'-ジメトキシ-4,4'-ジアミノビフェニルのいずれかのモノマーと、ジイソシアナートモノマーとして、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート、4,4'-ビス(4-イソシアナートフェノキシ)ビフェニル、1,4-ビス(4-イソシアナートフェノキシ)ベンゼン、2,2'-ビス[4-(4-イソシアナートフェノキシ)フェニル]ヘキサフロロプロパン、2,2'-ビス[4-(4-イソシアナートフェノキシ)フェニル]プロパン、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ジイソシアナートビフェニル、3,3'-ジメチル-4,4'-ジイソシアナートビフェニル、パラフェニレンジイソシアナートのいずれかのモノマーとを用いることを特徴とする請求項3記載の低比誘電性高分子膜の形成方法。

【請求項5】加熱処理工程として、ポリ尿素が解離しない上限の温度以下の温度で前段の熱処理を行い、その後、2℃/min以下の昇温速度でポリカルボジイミドが生成される温度まで温度を上昇させて後段の加熱を行うことを特徴とする請求項3又は4のいずれか1項記載の低比誘電性高分子膜の形成方法。

【請求項6】加熱処理工程前のポリ尿素膜に対し、350nm以下の波長の紫外線を10mW/cm<sup>2</sup>以上照射することを特徴とする請求項3乃至5のいずれか1項記載の低比誘電性高分子膜の形成方法。

【請求項7】ポリカルボジイミドが生成された膜に対し、350nm以下の波長の紫外線を10mW/cm<sup>2</sup>

以上照射することを特徴とする請求項3乃至6のいずれか1項記載の低比誘電性高分子膜の形成方法。

【請求項8】半導体基体上に形成された金属配線層の間に請求項1又は2のいずれか1項記載の低比誘電性高分子膜が形成されていることを特徴とする層間絶縁膜。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、例えば、半導体装置の層間絶縁膜に用いられる低比誘電性高分子膜及びその形成方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、半導体装置の層間絶縁膜としては、回転塗布法によるSOG (Spin onGlass)膜やCVD法 (化学蒸着法: Chemical Vapor Deposition) によるSiO<sub>2</sub>膜が主に用いられている。これらの方法によって形成された層間絶縁膜の比誘電率は約4となるが、最近ではLSIの高集積化の進展により層間絶縁膜の低比誘電率化が大きな課題とされており、比誘電率が4以下の層間絶縁膜が要求されるようになっている。

【0003】このような要求に対しては、近年、プラズマCVD法によって形成されたSiO<sub>2</sub>膜にフッ素を添加したSiOF膜が提案されており、この膜によれば層間絶縁膜の比誘電率を3.7〜3.2程度に抑えることができる。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、かかる従来技術においては、次のような問題があった。すなわち、上述のプラズマCVD法によるSiOF膜は低比誘電率化が達成できる反面、膜の形成方法や成膜条件によって膜特性が大きく異なったり、膜中のフッ素の脱離や吸湿性が大いといった膜の不安定性により誘電率を悪化させてしまう問題が指摘されており、将来の低比誘電率材料としての応用は難しい状況にある。

【0005】一方、回転塗布法によるSOG膜は、有機溶媒を除去するために400℃近傍の温度でバークシ脱水重合反応させて形成することから、有機溶媒や水が発生するなどの課題がある。

【0006】本発明は、このような従来の技術の課題を解決するためになされたもので、簡易な工程で安定した特性を有し、特に半導体装置の層間絶縁膜に適用しうる低比誘電性高分子膜及びその形成方法を提供することを目的とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、前記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、基体上に形成された膜に対し、ジイソシアナート末端基同士を反応させることで比誘電率が2.0以下のポリカルボジイミドの薄膜が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】本発明はかかる知見に基づいてなされたも

ので、請求項1記載の発明は、基体上に形成された膜中のジイソシアナート末端基同士を反応させることにより生成されるポリカルボジイミドを含有することを特徴とする低比誘電性高分子膜である。

【0009】請求項1記載の発明の場合、基体上に形成された膜中のジイソシアナート末端基同士の反応によってポリカルボジイミドが生成され、電子分極の要因となる極性基を含まない対称な分子構造となっているため、例えばポリ尿素の場合に比べて膜の比誘電率を大幅に低下させることが可能になる。

【0010】また、請求項2記載の発明は、蒸着重合によって基体上に形成されたポリ尿素膜のジアミン成分の解離の際に生ずるジイソシアナート末端基同士を反応させることにより生成されるポリカルボジイミドを含有することを特徴とする低比誘電性高分子膜である。

【0011】請求項2記載の発明によれば、蒸着重合によって形成されたポリ尿素膜を用いていることから、高分子膜の平坦性を向上させることができる。

【0012】本発明に係る低比誘電性高分子膜は、請求3記載の発明のように、真空中で原料モノマーとしてジアミンモノマーとジイソシアナートモノマーを蒸発させ、これらを基体上で蒸着重合させてポリ尿素膜を形成するポリ尿素膜形成工程と、このポリ尿素膜をその解離温度以上の温度で加熱してジアミン成分のみを蒸発させ、このジアミン成分の解離によって生じたジイソシアナート末端基同士を反応させてポリカルボジイミドを生成するための加熱処理工程とを有する方法によって形成することが好ましい。

【0013】請求項3記載の発明によれば、蒸着重合によって基体上に形成されたポリ尿素膜をその解離温度以上の温度で加熱することによって、ポリ尿素中のジアミン成分が解離（解重合）して蒸発し、これによりポリ尿素中のジイソシアナート末端基同士が反応してポリカルボジイミドが生成されるため、容易に平坦な低比誘電性高分子膜を形成することができる。

【0014】蒸着重合の原料モノマーとしては、種々のものを用いることができるが、請求項4記載の発明のように、ジアミンモノマーとして、4,4'-ジアミノジフェニルメタン(MDA)、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル(ODA)、4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、2,2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフロロプロパン、2,2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル(OTD)又は3,3'-ジメトキシ-4,4'-ジアミノビフェニルのいずれかの芳香族モノマーを用いることができる。

【0015】また、ジイソシアナートモノマーとしては、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート(MDI)、4,4'-ビス(4-イソシアナートフェノキシ)ビフェ

ニル、1,4-ビス(4-イソシアナートフェノキシ)ベンゼン、2,2'-ビス[4-(4-イソシアナートフェノキシ)フェニル]ヘキサフロロプロパン、2,2'-ビス[4-(4-イソシアナートフェノキシ)フェニル]プロパン、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ジイソシアナートビフェニル、3,3'-ジメチル-4,4'-ジイソシアナートビフェニル(TODI)、パラフェニレンジイソシアナートのいずれかの芳香族モノマーを用いることができる。

【0016】これらのうち、ジアミンモノマーとして、OTDを用いることがより好ましく、また、ジイソシアナートモノマーとして、TODIを用いることがより好ましい。

【0017】本発明においては、 $1 \times 10^{-4} \sim 10^{-2}$  Paの真空中で蒸着重合を行うことが好ましい。

【0018】また、加熱処理工程としては、請求項5記載の発明のように、ポリ尿素が解離しない上限の温度以下の温度で前段の熱処理を行い、その後、 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 以下の昇温速度でポリカルボジイミドが生成される温度まで温度を上昇させて後段の加熱を行うことが好ましい。

【0019】請求項5記載の発明の場合、ポリ尿素が解離しない上限の温度以下の温度で熱処理を行うことによって、架橋構造をとるようになるため、高分子膜の耐熱性が向上する。

【0020】この場合、前段の熱処理の温度は $250 \sim 350^\circ\text{C}$ 程度とし、その時間は $30 \sim 60$ 分程度とすることが好ましい。

【0021】その後、温度を上昇させて後段の加熱を行うことにより、 $300 \sim 350^\circ\text{C}$ の温度でポリ尿素が解重合してジアミン成分が解離し、ジイソシアナート末端基同士が反応してポリカルボジイミドが生成されるが、 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 以下の昇温速度で加熱温度を上昇させることにより、ポリ尿素の解重合が徐々に進行し、ジイソシアナート末端基同士を確実に反応させることができる。

【0022】この場合、昇温速度が $0.1^\circ\text{C}/\text{min}$ より小さいと、ポリカルボジイミドの生成に時間がかかりすぎ、他方、昇温速度が $2^\circ\text{C}/\text{min}$ より大きいと、ポリ尿素の解重合が一気に進行するため、解離したモノマー成分がポリカルボジイミドが生成される前に蒸発してしまうという不都合がある。

【0023】そして、ジイソシアナート末端基同士をより確実に反応させるためには、後段の加熱の昇温速度を $0.5 \sim 1^\circ\text{C}/\text{min}$ の範囲とすることが好ましい。さらに、後段の加熱温度は、 $330 \sim 400^\circ\text{C}$ とすることが好ましい。

【0024】一方、本発明の場合、処理雰囲気は、大気、不活性ガス又は真空中のどちらでもよいが、加熱処理工程においてモノマーの蒸発を抑えるためには、不活性ガス中が最も効果的であり、また、 $1 \sim 2$ 気圧程度に加圧することが好ましい。

【0025】なお、半導体装置を作成する際には、上記加熱処理工程において、半導体装置の製造プロセスの最高温度以上に加熱すれば、その後のプロセスにおける高分子成分の分解を防ぐことができる。

【0026】一方、請求項6記載の発明のように、加熱処理工程前のポリ尿素膜に対し、350nm以下の波長の紫外線を10mW/cm<sup>2</sup>以上照射すること、また、請求項7記載の発明のように、ポリカルボジイミドが生成された膜に対し、350nm以下の波長の紫外線を10mW/cm<sup>2</sup>以上照射することも効果的である。

【0027】請求項6又は7記載の発明によれば、特定の波長の紫外線を一定量以上照射することによって、熱処理以上に架橋構造をとるようになるため、高分子膜の耐熱性が向上する。

【0028】この場合、耐熱性を向上させるためのより好ましい紫外線の波長の範囲は、350～190nmであり、また、より好ましい紫外線の照射量は、100mW/cm<sup>2</sup>程度である。

【0029】さらに、請求項8記載の発明は、半導体基板上に形成された金属配線層の間に請求項1又は2のいずれか1項記載の低比誘電性高分子膜が形成されていることを特徴とする層間絶縁膜である。

【0030】請求項8記載の発明によれば、大幅に低比誘電率化した高分子膜によって層間絶縁膜を構成しているので、金属配線層間で形成されるコンデンサーの容量が極めて小さくなり、半導体装置の動作速度を大幅に向上させることが可能になる。

#### 【0031】

【発明の実施の形態】以下、本発明の好ましい実施の形態を図面を参照して詳細に説明する。

【0032】図1は、本発明を実施するための成膜装置の一例の概略構成を示すものである。図1に示すように、この成膜装置100においては、第1及び第2の処理室1、2が設けられ、これら第1及び第2の処理室1、2は、ゲートバルブ3を介して連結されている。なお、第1及び第2の処理室1、2は、図示しない真空ポンプ等の真空排気系に連結されている。

【0033】第1の処理室1内には、処理すべき基板4が基板ホルダー5によって保持される。この基板ホルダー5は、第1の処理室1の外部に貫通して配置される搬送アーム6の先端部6aに取り付けられている。この搬送アーム6は、搬送モータ7の回転に伴って水平方向に移動自在となるように構成されている。すなわち、搬送モータ7のシャフト8にネジ部が形成される一方、搬送アーム6の先端部6aにもネジ部（図示せず）が形成され、これらの噛み合いによって搬送アーム6が矢印H方向に移動して第2の処理室2に入り込むように構成される。

【0034】また、第1の処理室1の下方には、エレクトロンビーム加熱源9が配置される。このエレクトロン

ビーム加熱源9の上部には、蒸発材料として例えばアルミニウムが載置される。そして、基板4とエレクトロンビーム加熱源9との間には、シャッター11が設けられ、このシャッター11近傍には、基板4上に形成される薄膜の膜厚を検出するための膜厚モニター12が設けられている。

【0035】一方、第2の処理室2の下方には、2種類の原料モノマーA、Bを蒸発させるための蒸着源13A、13Bが配置される。各蒸着源13A、13Bのハウジング14A、14Bには、それぞれ蒸発用容器15A、15Bが設けられる。そして、蒸発用容器15A、15Bの内部には、ポリ尿素を形成するための原料モノマーA、Bがそれぞれ注入されている。

【0036】この場合、原料モノマーA、Bとしては、例えば、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル(OTD)と、3,3'-ジメチル-4,4'-ジイソシアナートビフェニル(TODI)が用いられる。

【0037】さらに、各蒸発用容器15A、15Bの近傍には、各原料モノマーA、Bを加熱するためのヒーター16A、16Bが設けられる。

【0038】また、各蒸着源13A、13Bの間には、原料モノマーA、B同士の蒸気の混合を防止し、かつ、それぞれの熱の影響を防止するための仕切板17が配置される。

【0039】一方、各蒸着源13A、13Bの上方には、シャッター18A、18Bがそれぞれ設けられ、これらのシャッター18A、18Bの近傍には、上述した膜厚モニター12A、12Bがそれぞれ設けられている。

【0040】図2は、本発明に係る低比誘電性高分子膜の形成方法の一例を示す工程図である。

【0041】本実施の形態においてポリカルボジイミド膜を形成するには、まず、上記成膜装置100を用い、蒸着重合によって基板4上にポリ尿素膜を形成する(工程1)。すなわち、成膜装置1のゲートバルブ3を開け、搬送モータ7を回転させて基板4を処理室2に搬送する。そして、各シャッター18A、18Bを閉じた状態で第2の処理室2内の圧力を $3 \times 10^{-3}$ Pa程度の高真空に設定し、ヒーター16A、16Bによって各原料モノマーA、Bを所定の温度に加熱する。

【0042】次いで、各原料モノマーA、Bが所定の温度に達して所要の蒸発量が得られた後に、各シャッター18A、18Bを開き、所定の蒸発速度で基板4上に各原料モノマーA、Bを蒸着、堆積させ、ポリ尿素膜を蒸着重合させた後に各シャッター18A、18Bを閉じる。この場合、原料モノマーA、Bの蒸発速度は、化学量論比で1:1となるように制御する。また、基板4の温度は20℃程度となるように制御する。

【0043】その後、第2の処理室2から基板4を取り出し、基板4上に形成されたポリ尿素膜に対して紫外線

を照射する(工程2)。

【0044】この場合、紫外線照射は、波長350nm以下の紫外線を10mW/cm<sup>2</sup>以上照射することにより行う。

【0045】さらに、このポリ尿素膜に対して以下のような加熱処理を行う(工程3)。すなわち、昇温速度5℃/minで250℃～350℃程度まで加熱し、その状態を30分間保持して熱処理を行う(工程3A)。

【0046】さらに、昇温速度1℃/min程度で400℃程度まで加熱することにより、ポリ尿素が解重合してジアミン成分が解離し、ジイソシアナート末端基同士が反応してポリカルボジイミドが生成される(工程3B)。

【0047】なお、処理雰囲気は、ジアミンモノマーを蒸発させるため、例えば1.2気圧程度の窒素雰囲気中とする。

【0048】そして、このような工程により、基板4上にポリカルボジイミド膜が形成される(工程4)。

【0049】以上述べたように本実施の形態によれば、基板4上にポリカルボジイミドの薄膜が形成され、これにより比誘電率が2.0以下の低比誘電率の高分子膜を得ることができる。

【0050】しかも、本実施の形態によれば、蒸着重合によって形成したポリ尿素膜からポリカルボジイミド膜を形成するようにしているため、安定した特性を有する平坦な高分子膜を得ることができる。

【0051】図3(a)～(f)は、本発明を用いて半導体装置の層間絶縁膜を形成する工程の一例を示すものである。

【0052】まず、図3(a)に示すように、例えばシリコン(Si)からなる半導体基板21と、この半導体基板21表面に形成され、所定の位置に窓開けがされたシリコン熱酸化膜22と、その上に成膜され、パターニングが施された第1層目の配線23とを有する基板31を用意する。

【0053】この基板31の表面に、上述した蒸着重合法により、ポリ尿素膜24aを所望の厚みに全面成膜し、このポリ尿素膜24aに対して波長350nm以下の紫外線UVを10mW/cm<sup>2</sup>以上照射する(図3(b))。

【0054】さらに、上述の条件で加熱処理を行ってポリカルボジイミドを生成させ、ポリカルボジイミドからなる層間絶縁膜24を形成する(図3(c))。

【0055】次いで、その層間絶縁膜24の表面に対し、レジストプロセスにより所定のパターニングが施されたレジスト膜25を形成し(図3(d))、ドライエッチングを行うことにより、レジスト膜25の窓開け部分に露出した層間絶縁膜24を除去する(図3(e))。そして、上述のレジスト膜25を除去した後、配線薄膜を全面成膜し、パターニングを施して第2層目の配線26を

形成する。

【0056】これにより、層間絶縁膜24が除去された窓開け部分27で、第1層目の配線23と第2層目の配線26とが電氣的に接続され、その結果、多層配線を有する半導体装置35を得ることができる(図3(f))。

【0057】本実施の形態によれば、低比誘電率化したポリカルボジイミド膜によって層間絶縁膜24を構成しているため、第1層目の配線23と第2層目の配線26との間で形成されるコンデンサーの容量が非常に小さくなり、半導体装置35の動作速度を大幅に向上させることができる。

【0058】また、本実施の形態によれば、安定した特性を有する半導体装置を得ることができる。

【0059】なお、本発明は上述の実施の形態に限られることなく、種々の変更を行うことができる。例えば、上述の実施の形態においては、蒸着重合によって形成されたポリ尿素膜に対し、加熱処理を行う前に紫外線を照射するようにしたが、本発明はこれに限られず、加熱処理によってポリカルボジイミドを生成した後にさらに紫外線を照射するようにしてもよい。

【0060】また、本発明の場合、そのような紫外線の照射は必ずしも必要とされるものではない。ただし、上述したように特定の紫外線を照射すれば、ポリカルボジイミド膜の耐熱性を向上させることができるものである。

【0061】さらに、本発明は半導体装置の層間絶縁膜のみならず、種々の絶縁膜に適用しうるものである。

【0062】

【実施例】以下、本発明の具体的な実施例を比較例とともに説明する。

【0063】図1に示す成膜装置100を用いて基板4上に比誘電率測定用の素子を作成した。まず、基板ホルダー5に、長さ76mm、幅26mm、厚み1.0mmの例えばコーニング#7059からなる基板4を取り付け、処理室1において、蒸発材料としてアルミニウムをエレクトロンビーム(E/B)加熱により蒸発させ、膜厚モニター12で蒸発速度を制御しながら基板4上に1000nmとなるように蒸着して下部電極を形成する。この場合、ゲートバルブ3は閉じておき、基板4の温度は20℃に保ち、蒸着中の第1の処理室1内の圧力を3×10<sup>-3</sup>Paとした。

【0064】次に、ゲートバルブ3を開け、搬送モータ7を回転させて基板4を処理室2に搬送し、蒸着重合により基板4上にポリ尿素膜を形成する。ポリ尿素膜を形成するための原料モノマーA、Bとしては、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル(OTD)と、3,3'-ジメチル-4,4'-ジイソシアナートビフェニル(TODI)を用い、高真空中(3×10<sup>-3</sup>Pa)においてOTDは100.5±0.1℃、TODIについては92±0.1℃の温度で同時に蒸発させ、各原料モノマーA、Bの

蒸発速度を制御した。

【0065】この場合、OTDとTODIの組成比は、化学量論比で1:1となるように制御した。また、基板4の温度は30℃となるように制御した。

【0066】このようにしてポリ尿素膜を作成した後、基板4を装置から取り出し、水銀-キセノンランプを用い波長350nm以下の紫外線を10mW/cm<sup>2</sup>照射した後、ポリ尿素膜に対して所定の加熱処理を行い、ポリカルボジミドを生成させた。

【0067】この場合、加熱処理は、昇温速度5℃/minで350℃まで加熱し、その状態を30分間保持した後、昇温速度1℃/minで400℃まで加熱することにより行った。この時点におけるポリカルボジミド膜の厚みは500nmであった。

【0068】このような加熱処理を行った後、基板4を再度処理室1内に挿入し、下部電極の場合と同様の条件でアルミニウムを蒸着して上部電極を形成し、比誘電率測定用の素子を作成した。この素子について比誘電率を測定したところ、1.50であった。この場合、比誘電率の値は、横河ヒューレットパッカード社製のマルチ・フリケンシLCRメータ（モデル4275A）を使用して静電容量を測定し、計算によって求めた。

【0069】一方、比較例として、実施例と同様の方法によって上部電極を形成し、蒸着重合によって同じ条件でポリ尿素膜のみを形成した後、上部電極を形成して比誘電率測定用の素子を作成した。この素子について実施例と同様の方法によりポリ尿素膜の比誘電率を測定したところ、3.0であった。

【0070】

【発明の効果】以上述べたように本発明によれば、非常に低比誘電率で平坦性に優れたポリカルボジミドから\*

\*なる高分子膜を得ることができる。また、本発明によれば、回転塗布法によるSOG膜のベーク工程を必要とせず、しかも水の発生がないので、工程の簡素化を図ることができる。さらに、プラズマCVD法によるSiOF膜の様に膜の不安定性による特性の悪化や装置の複雑化に起因するコストアップの問題を解消することができる。このように、本発明を用いて多層配線の層間絶縁膜を形成すれば、動作速度が大きく、かつ、安定した特性を有する半導体装置を得ることができるという効果がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明を実施するための成膜装置の一例の概略構成図

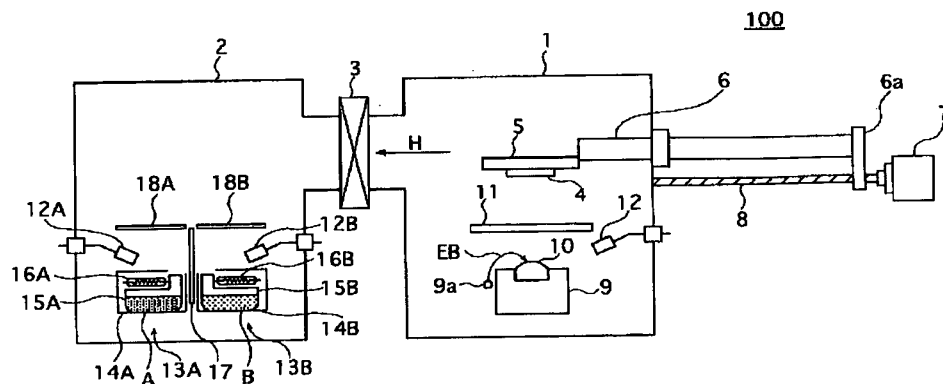
【図2】本発明に係る低比誘電性高分子膜の形成方法の一例を示す工程図

【図3】(a)~(f)：本発明を用いて半導体装置の層間絶縁膜を形成する工程の一例を示す工程図

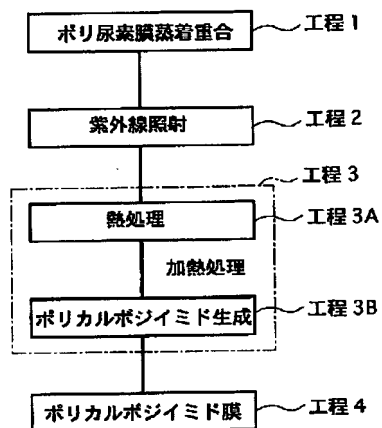
【符号の説明】

1……第1の処理室 2……第2の処理室 3……ゲートバルブ 4……基板 5……基板ホルダー 9……エレクトロンビーム加熱源 9a……エレクトロンビーム源 10……蒸発材料 13A、13B……蒸発源 15A、15B……蒸発用容器 16A、16B……ヒーター 18A、18B……シャッター 21……半導体基板 22……シリコン熱酸化膜 23……第1層目の配線 24……ポリ尿素膜 24a……層間絶縁膜 25……レジスト膜 26……第2層目の配線 31……基板 35……半導体装置 100……成膜装置 A、B……原料モノマー EB……エレクトロンビーム

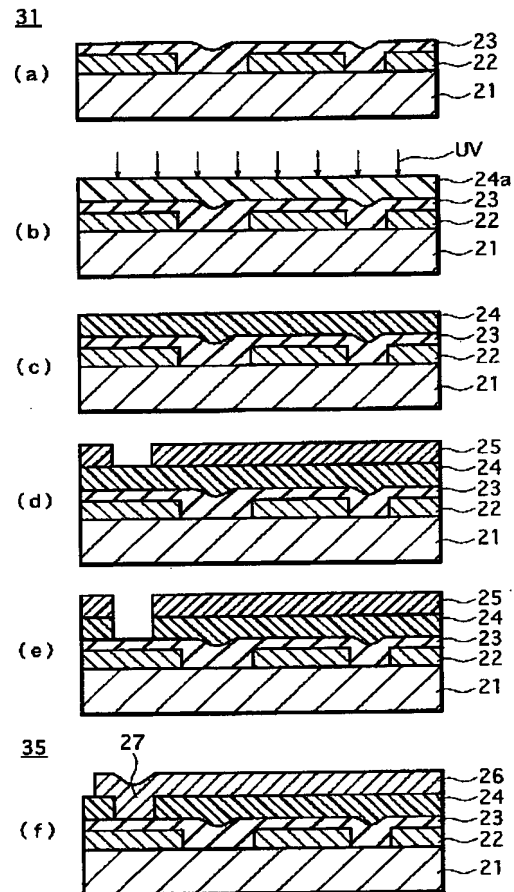
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>

識別記号

F I

H 0 1 L 21/768

C 0 8 G 18/78

Z

23/29

85/00

23/31

H 0 1 L 21/90

S

// C 0 8 G 18/78

23/30

D

85/00

(72) 発明者 高橋 善和

茨城県つくば市東光台5-9-7 日本真

空技術株式会社筑波超材料研究所内